

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10231366 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 09 . 98**

(51) Int. Cl

C08G 79/10

C08G 79/08

H01M 4/62

(21) Application number: **09034885**

(22) Date of filing: **19 . 02 . 97**

(71) Applicant: **YAZAKI CORP**

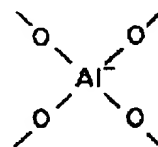
(72) Inventor:
FUJINAMI TATSUO
IZUKA HIROSHI
KATSUMATA MAMORU

(54) **ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL AND
FUNDAMENTAL MATERIAL FOR THE SAME**

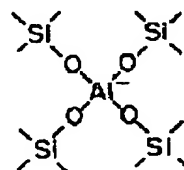
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subjective material which has a large transference number, low polarity, high flexibility, and high electroconductivity, by using an organic polymer which contains anion-forming atoms as polymer skeleton-constituent.

SOLUTION: This electroconductive material is obtained by using an organic polymer which contains anion-forming atoms as polymer skeleton-constituent. The anion(s) are preferably derived from aluminum atom and/or boron atom, more preferably derived from a tetraoxyaluminum group and/or tetraoxyboron group, in which the anion(s) are bound covalently to an aluminum atom and/or boron atom via four oxygen atoms as shown in formula I, being much more preferably derived from tetrakisoxylaluminate as shown in formula II.



I



II

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231366

(43) 公開日 平成10年(1998) 9 月 2 日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 79/10

C 0 8 G 79/10

79/08

79/08

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/62

Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-34885

(22) 出願日

平成9年(1997) 2 月19日

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者 藤波 達雄

静岡県浜松市富塚町1618-34

(72) 発明者 飯塚 弘

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社
内

(72) 発明者 勝又 守

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社
内

(74) 代理人 弁理士 瀧野 秀雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 導電性材料及び導電性材料用基礎材料

(57) 【要約】

【課題】 合成が容易で、カチオン輸率が高く、分極の小さく、かつ、柔軟性に富んだ導電性材料を提供する。

【解決手段】 有機高分子物質からなり、アニオンとなる原子が該高分子骨格を構成している構成要素として含まれている導電性材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機高分子物質からなり、アニオンとなる原子が該高分子骨格を構成している構成要素として含まれていることを特徴とする導電性材料。

【請求項 2】 上記アニオンがアルミニウム原子または／及びホウ素原子由来のものであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性材料。

【請求項 3】 上記アニオンがテトラオキシアルミニウム基または／及びテトラオキシボロン基由来のものであることを特徴とする請求項 2 に記載の導電性材料。

【請求項 4】 テトラシロキシアリミナートが上記高分子骨格を構成している構成要素の 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性材料。

【請求項 5】 重合可能であり、かつ、アニオンとなる原子を有することを特徴とする導電性材料用基礎材料。

【請求項 6】 アニオンとなるアルミニウム原子または／及びホウ素原子を有することを特徴とする請求項 5 に記載の導電性材料用基礎材料。

【請求項 7】 テトラオキシアルミニウム基または／及びテトラオキシボロン基を有することを特徴とする請求項 6 に記載の導電性材料用基礎材料。

【請求項 8】 テトラシロキシアリミナート基を有することを特徴とする請求項 7 に記載の導電性材料用基礎材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池などで使用される導電性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】電池、キャパシタ等に用いられる電解質は、一般に電解液、すなわち電解質材料を溶媒に溶解して得た液体状のものが使用されている。アルカリ金属系電池、なかでもリチウムイオン電池のように高い電極間電圧を得るには、電位窓の広い非プロトン性の液体電解質の溶媒として用いられてきた。しかしながら、このような液体電解質は漏液のおそれがあるため電池の形状に制限がある上、薄膜成形性に問題があるため、電池の小型化の妨げになっていた。最近、固体の電解質、特に柔軟性に富んだ固体電解質が得られることから高分子固体電解質が注目されている。ここで、固体電解質に柔軟さがないと、例えば、帯状の電極及び電解質からなる電池を渦巻き状に巻いて作製する円筒電池に応用することができず、大容量化が困難となる。

【0003】高分子固体電解質の一例として、ポリエチレンオキサイドなどの高分子化合物を溶媒に用い、そのなかにアルカリ金属塩を溶解したものが知られている。このものは一種の固溶体であって、必然的にアニオン・カチオン共に移動する両イオン伝導体になり、充放電時の分極が大きくなる。また、このものはアニオンが移動することによる弊害、例えば負極として炭素を用いた場

合、この炭素に上記アニオンがリチウムとともにインターカレートし、炭素の結晶構造を破壊して負極の寿命を著しく短くしたり、両極で電気化学的に反応して電池特性に悪影響を及ぼす等が指摘されている。

【0004】高分子固体電解質の一例として平成 6 年第 35 回電池検討会予稿集（213～214 ページ）に報告された技術を挙げる。これはリチウム金属塩である $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を、2-（2-メトキシエトキシ）エチレングリシジルエーテルの重合体と、2-（2-メトキシエトキシ）エチレングリシジルエーテル及びエチレンオキシドとの共重合体との架橋体に溶解させたものが高分子固体電解質として示されている。

【0005】報告によれば、この高分子固体電解質の 30℃での伝導率は $4 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ となるが、カチオン（ここではリチウムイオン）の移動によるイオン伝導性を示す輸率は 0.1 前後であり、導電率のほとんどはアニオンの移動によるものであることが判る。このようにこの報告に記載されている高分子固体電解質はカチオンの移動によるイオン伝導性を示すものではなかった。ここで、本発明者等は過去、アルカリシロキシアリミナートが導電性材料として用いることができることを示してきた（平成 6 年日本化学会総会、第 21 回イオニクス討論会等）。しかしながら、これら技術を電池用固体電解質材料として見た場合、アニオンの移動の防止が不充分で、かつ、導電率も低く、また、材質的にも柔軟性に乏しく満足できるものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、上記問題を解決するため、高分子化合物とアルカリシロキシアリミナートとからなる構成を有する導電性材料に至った（ここでアルカリとはアルカリ金属を指す）。このものの一例として、リチウムシロキシアリミナートを、四級化アミンを有する高分子化合物にイオン結合させたものがあり、このものは優れた固体電解質であった。しかしながら、この場合ヨウ素などのハロゲンイオンと結合した四級化アミンとリチウムシロキシアリミナートとの反応の過程で副生成されるハロゲン化アルカリの除去が困難で、このハロゲン化アルキルが固体電解質中に大量に残留した場合、従来の固溶体型固体電解質を用いた場合と同様の問題が生じる。

【0007】さらに、アルカリシロキシアリミナートはジアルキルシランジオールと水素化リチウムアルミニウムとを反応させて得ることができるが、シランジオール類は極めて高価で、かつ、入手が困難であった。さらにこのものは脱水反応を起こす可能性があるため、-78℃程度の超低温での使用が必要とされた。また、合成の際に各段で精製を行うため、中間生成物を容器から取り出す必要があり、連続合成ができなかった。ここで、本発明は、合成に際してハロゲン化アルカリの生成を伴わず、またシランジオールカチオンを要せず、また連続的

合成が可能で、かつ、輸率が高くて分極が小さく、さらに柔軟性に富んだ導電率の高い導電性材料を提供することを目的とする。

【0008】

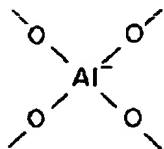
【課題を解決するための手段】本発明の導電性材料は上記課題を解決するため、請求項1に記載のように、有機高分子物質からなり、アニオンとなる原子が該高分子骨格を構成している構成要素として含まれていることを特徴とする導電性材料である。このような構成により、アニオンの移動が完全に防止され、分極の発生や輸率の低下等が完全に防止される。さらにこのような導電性材料を可能とする本発明の導電性材料用基礎材料は、重合可能であり、かつ、アニオンとなる原子を有する導電性材料用基礎材料である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において高分子骨格を構成する構成要素とは、有機高分子物質を構成する繰返しユニットのことである。なお、本発明において、上記アニオンがアルミニウム原子ないしホウ素原子由来のものであると比較的アニオンとしての局在化が小さくすることが容易であるため好ましい。さらに化1に示すように上記アルミニウム原子または／及びホウ素原子が4つの酸素と共有結合によって結合されているもの（すなわち、テトラオキシアルミニウム基ないしテトラオキシボロン基を有するもの）であるとアニオンが弱いものとなるのでさらに好ましい。なお、最も好ましいのは、化2に示すようなテトラシロキسالミナートが上記高分子骨格を構成している構成要素の1つとなることである。この場合ケイ素の電子吸引効果により Al^{-} のアニオンが非常に弱くなり、いわば非局在化アニオンとなり、カチオンの動きがスムーズとなる。この場合もアルミニウムの代わりにホウ素を有するものを用いてもほぼ同様の効果が得られるが、一般にアルミニウムの方が反応性が高く、目的物の合成が容易である。

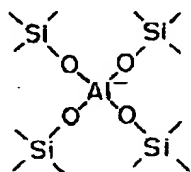
【0010】

【化1】



【0011】

【化2】



【0012】なお、アニオンの有機高分子形成上の必要

などにより、一部ないし大部分のアルミニウム（またはホウ素）に結合した酸素が、あるいは、アルミニウム（またはホウ素）に結合した酸素に更に結合したケイ素が、それぞれ他の元素に置換されていてもよい。ただしこの場合アニオンとしては局在化してくる可能性がある。

【0013】また、上記のアニオンとなる原子ないしそれを含む構成要素、すなわち導電性材料用基礎材料としては、重合可能であり、かつ、アニオンとなる原子を有するものであると、高分子化が容易である。なお、この導電性材料用基礎材料としては、アニオンとなるアルミニウム原子または／及びホウ素原子を有するものであると、アニオンの非局在化による効果が得られる。この効果は、テトラオキシアルミニウム基または／及びテトラオキシボロン基を有するものであるとより高くなり、更にテトラシロキسالミナート基を有するものであると最良の結果が得られる。なお本発明において重合可能とは、同種分子による重合はもちろん、他の成分と共に、2元や3元などの多元成分による重合が可能であることを含む。

【0014】これら導電性材料用基礎材料と共に有機高分子を構成する構成要素としては、アニオンとなる原子ないしそれを含む構成要素との共重合性が高いことが求められる。また共重合時にその構成要素からなる部分は電気的（イオンの）に中性であること、すなわちイオンを形成するような基が含まれていないことが望ましい。また、後述するように形成される有機高分子が併用する溶媒に対して耐性を持つよう選択することが必要である。

【0015】このようなものとしてジオール系の化合物などで、アニオンとなる原子ないしそれを含む構成要素とエーテル結合を形成するか、あるいはテトラシロキسالミナート基のケイ素と直接結合する炭素を有するのが挙げられる。このようなものとして、直鎖からなり、両末端にそれぞれ水酸基を有する、1, 8-オクトメチレンジオール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、1, 4-テトラメチレンジオールなどが挙げられる。この中で1, 6-ヘキサメチレンジオールが入手が容易で、また適度な柔軟性を有する導電性材料が得られる。すなわち、1, 4-テトラメチレンジオールを用いると導電性材料の柔軟性が低下し、一方、1, 8-オクトメチレンジオールを用いると柔軟性が高すぎるものとなる。本発明の導電性材料は上記のように有機高分子物質からなるが、その分子量は、併用する有機溶媒に分散・溶解した際にゲルを形成することを目安とする。すなわちこのように溶媒と共にゲル化したときにカチオンの移動が容易かつスムーズになる。

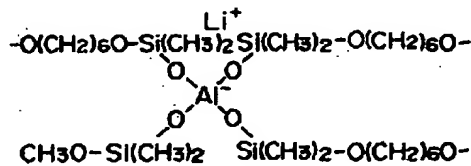
【0016】すなわち本発明の導電性材料は適当な有機溶媒とともにゲルを形成して柔軟で高分子固体電解質を形成する。このものは成形時に型を用いる、あるいは、

その後カッティング等の通常的手段により需要者が望む形状とすることができる。このとき、この高分子固体電解質の可撓性・機械的強度は、アニオンとなる原子ないしそれを含む構成要素の種類、及びこれらの構成要素と共に有機高分子を構成する構成要素の種類、溶媒種類・濃度により異なるため、あらかじめ検討することが望ましい。ここで、溶媒としてはいわゆる非水溶媒、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、N-メチル-2-ピロリドン等及びこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられるが、上記のように本発明の導電性材料とともにゲルを形成することが求められるため、あらかじめ検討によって選択することが必要である。

【0017】本発明の導電性材料として、上記項目を総合的に検討すると、その一部が化3（以下「テトラシロキシアリミナートポリマー」と云う）に示されるような構造を有するものであることが望ましい。すなわちこのものは、十分な安定性を有し有機溶媒と共に輸率・可撓性・導電性ともに優れた高分子固体電解質を形成する。

【0018】

【化3】



化3に示されるテトラシロキシアリミナートポリマーは例えば次のようにして得ることができる。すなわち、アルカリアルミニウムハイドライド（ここでアルカリとはアルカリ金属を表す）にメタノールまたはフェノールなどのアルコールを作用させ、生成物にヘキサメチルヘキサシクロトリシロキサンあるいはオクタメチルオクタシクロテトラシロキサン等の、環状あるいは非環状のポリジメチルシロキサンを反応させ、さらにこの生成物にジオールやトリオールなどのポリオール類、望ましくは直鎖化合物で両端にそれぞれ水酸基を有する1, 6-ヘキサメチレンジオール等のを反応させて得ることができる。なお上記ヘキサメチルヘキサシクロトリシロキサンあるいはオクタメチルオクタシクロテトラシロキサンとを比較すると、前者の方が反応性に富むので用いやすい。

【0019】なお、上記アルカリ金属が例えばリチウムであるときにはリチウムイオン電池の電解質として、また、例えばナトリウムであるときにはナトリウムイオン電池の電解質として用いることができる。さらに、上記

テトラシロキシアリミナートとしてはその末端基が、フェニル基等の芳香族系炭化水素、あるいはメチル基やエチル基等のアルキル基で保護されているものであることが化学的に安定であるため望ましい。また上記テトラシロキシアリミナートポリマーの場合ゲル形成に用いる溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドンが極性が高くゲル形成が容易であるため好ましい。

【0020】上記のようにして本発明の導電性材料を得ると、反応容器を取り替える必要なく次々と連続的に反応させて、最終目的物を得ることができ、また、ハロゲン化リチウム等の副生成がないため、完全なシングルイオン導電性材料とすることができる。すなわち充放電時の分極が防止され、さらに、充電終了時にリチウムイオンが消費されると絶縁体となり、過充電を自動的に防止することができる。また、このものは重合度を原料仕込み比・反応条件（温度・時間）等を調整することにより所望のものとすることができ、その結果、併用する溶媒の種類、混合比等を調整することと相俟って、需要者が所望の柔軟性・強度を有する高分子固体電解質とすることができる。

【0021】上記高分子固体電解質は、例えば電極材と共に電池を作製するのに用いられる。すなわち、例えばリチウム系二次電池を作製する際には、正極・陰極ともに通常これらリチウム系二次電池に用いることができるもの、すべてを用いることができる。すなわち正極としては、ニッケル酸化物系やスピネル系マンガニ酸化物、バナジウム酸化物系あるいはコバルト酸化物系、あるいはこれらニッケル、マンガニ、バナジウム及びコバルトのいずれか2種以上からなる複合酸化物、スルフィド化合物系、有機硫黄化合物、またはこれらのリチウム化合物が利用できる。

【0022】また、負極としてはいわゆるリチウム系物質、すなわち、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、或いはリチウムと黒鉛や炭素などの層間化合物などが挙げられる。ここで、本発明の導電性材料を用いた場合には、高エネルギー密度が可能な金属リチウムを用いて充放電を繰り返しても短絡等の障害を起こすことがない。なお、上記高分子固体電解質を用いて電池を形成する場合には、ボタン型、コイン型、ペーパー型、円筒型等形状を問わずに用いることができる。

【0023】

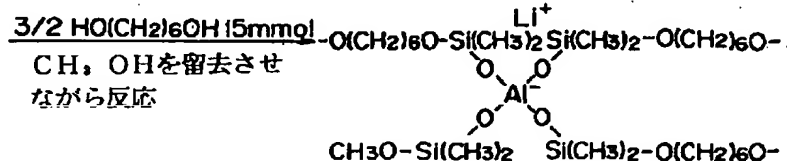
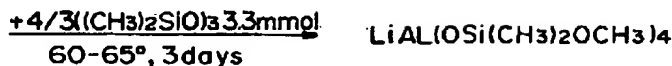
【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明する。すなわちテトラシロキシアリミナートからなる重合体を合成し、溶媒とともにゲルを形成し、このゲルを高分子固体電解質として用いて、その評価を行った。

【テトラシロキシアリミナートからなる重合体の合成：化4参照】窒素雰囲気下で、300mlの三口フラスコに水分を除去したメタノール1.6g（50mmol）及び水分を除去したテトラヒドロフラン20.0mlを入れ、攪拌しながらリチウムアルミニウムハイドライド

の添加量が10.0mmolとなるよう1mol/lーリチウムアルミニウムヒドライドーテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下した後、外部から氷水で冷却しながら3時間攪拌して反応させた。このように生成されたテトラメトキシリチウムアルミニウム(LiAl(OCH₃)₄)ーテトラヒドロフラン溶液の入った上記300*



10mmol 50mmol



【0025】上記反応により生成したLiAl(OSi(CH₃)₂OCH₃)₄のテトラヒドロフラン溶液に更に、水分を除去した1,6-ヘキサメチレンジオール1.77g(15.0mmol)を加え、さらに3日間60~65℃に保ち反応させた。このとき、還流を行いながら未反応のメタノールを除去し、かつ、テトラヒドロフランを加えて液量を保ちながら行った。反応終了後、減圧により溶媒を除いた。更に減圧下80~90℃に3日間保って乾燥させた後、グローブボックス内で秤量したところ5.04gの目的物であるテトラシロキシアリミナート重合体を得た。このとき収率は96.6重量%であった。なお、上記反応及び乾燥まで、すべて1つの容器で行い、中間生成物をこの容器から取り出すことがなかった。

【0026】[テトラシロキシアリミナートからなる重合体の分析] 上記で生成したテトラシロキシアリミナー※

* mlの三口フラスコにヘキサメチルシクロトリシロキサン((CH₃)₂SiO)₃ 2.97gを加え、3日間60~65℃に保って反応させた。

【0024】

【化4】

※トからなる重合体(以下「物質A」と云う。)の分析を行った。なお、分析は効率的に進めるため、LiAl(OSi(CH₃)₂OCH₃)₄(以下「物質B」と云う。)との比較で行った。

(1) 元素分析

原子吸光法、XMA法(X線マイクロアナリシス)、及びCNHレコードにより元素分析を行った。分析結果(重量%)を表1に示す。表中、ケイ素はXMAのケイ素:アルミニウムの検出重量比及びアルミニウムの原子吸光法による結果から求めた値であり、また、酸素はその他の物質の値の総和を100重量%から減じて求めた値である。また、表中物質Aの理論値とは重合度が2である化5に示す物質を想定して行った値である。

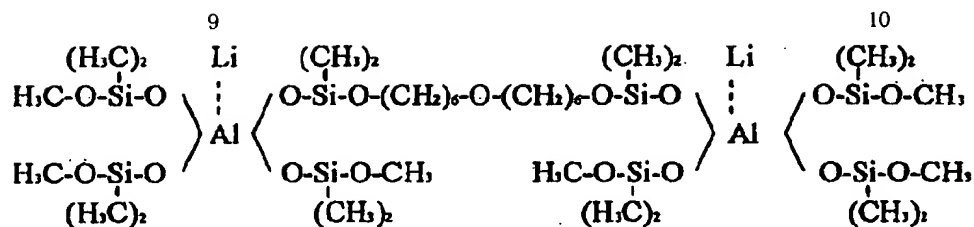
【0027】

【表1】

元素	物質A		物質B		分析方法
	測定値	理論値	測定値	理論値	
Alミナ	5.2	5.1	6.0	5.9	原子吸光法
リチウム	1.5	1.3	1.5	1.5	原子吸光法
ケイ素	24.2	21.8	23.3	24.7	XMA法
炭素	37.8	38.4	29.8	31.7	CHNレコード
水素	8.0	8.5	8.0	7.9	CHNレコード
酸素	23.3	25.6	31.4	28.2	計算法

【0028】

【化5】



FW=1062.

【0029】 (2) 赤外線吸収スペクトル及びGPC分析

これら物質A及びBについて、その赤外線吸収スペクトルについて調べた。結果を物質Aについてのスペクトルを図1、その部分拡大図を図2に、物質Bについてのスペクトルを図3、その部分拡大図を図4に示す。これらによれば 800 cm^{-1} 付近の $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ による吸収、 840 cm^{-1} 付近の $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ による吸収、 1050 cm^{-1} 付近の $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ による吸収、 1260 cm^{-1} 付近の $\text{Si}-\text{CH}_3$ による吸収、及び $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ のメチル基及びメチレン基による吸収について物質A及び物質Bは非常によく似た特性吸収が見られ、このことから、物質Aについても、物質B同様アルミニウム原子の周囲にシロキサン($\text{O}-\text{Si}$)が4配位していることが推測される。さらに物質Aに関してはエーテル結合($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)に起因するエーテル結合による吸収が 1090 cm^{-1} 付近に見られることから、重合していることが確認された。また、GPC分析を行ったところ、物質Aの分子量は7500未満であった。

【0030】 (3) NMRスペクトル

さらに物質Aについての ^1H -NMRスペクトルを図5に、また物質Bについての ^1H -NMRスペクトルを図6に示す(日本電子データム社製JNM-EX270FT-NMR、使用溶媒:ジメチルスルホキシド d_6)。これらNMRスペクトルによれば、物質Bでは殆ど見られない $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基のプロトンに起因する $1\sim 2\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ のピークが物質Aでは見られる。一方、物質Aでは $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基および $\text{CH}_3-\text{O}-$ 基のプロトンに起因する $3.5\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ 付近のピークが観察される。一方物質Aの原料の1つである物質Bでは同位置に $\text{CH}_3-\text{O}-$ 基のピークが見られるだけである。このことから物質Aに $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基が存在することが確認された。

【0031】 [ゲルの形成] 上記で得たテトラシロキシアリミナートからなる重合体に水分を除去したN-メチル-2-ピロリドンを加え、超音波による溶解促進及び $50\sim 60^\circ\text{C}$ での溶解促進を繰り返し、4日後に均一なゲル状の固体電解質を得た。

【0032】 [固体電解質の電気化学的特性評価] ゲルの形成において、テトラシロキシアリミナートポリマーとN-メチル-2-ピロリドンとの混合比率を変えて作製した固体電解質について、厚さ 0.39 mm 、直径

7.9mmのシート状サンプルを切り出し、その厚さ方向の伝導度を交流インピーダンス測定法に基づいて測定した。すなわち、Cole-Coleプロットにより、試料のバルク抵抗 $R_b(\Omega)$ を求め、このバルク抵抗 R_b 、フィルム厚さ $d(\text{cm})$ 及びフィルム面積 $S(\text{cm}^2)$ から数1により試料の伝導度 $\sigma(\text{S}/\text{cm}^{-1})$ を算出した。数1によりN-メチル-2-ピロリドン濃度が58重量%のものの伝導度は $4.7\times 10^{-4}\text{ S}/\text{cm}$ であり、固体電解質として極めて良好な伝導度を有することが判る。なおこれらは、柔軟性に富み、また、電池組立工程の自動化(特に円筒形電池への応用)を考慮に入れても充分な強度を有するものであった。

【0033】

【数1】 $\sigma = d/(R_b S)$

【0034】 また、使用可能電位幅を測定した。3極式セルを用い、試料極を白金、参照極を銀、対極をリチウムとして、電位操作速度 $10\text{ mV}/\text{S}$ でN-メチル-2-ピロリドン濃度が58重量%のものをサンプルとしてスキャンを行った。結果を図7に示す。図7より、金属リチウムの析出が始まる -2.8 V から、ゲルの酸化が始まる 1.4 V までの約 4.2 V 幅の電気化学的に安定な電位窓を有することが判る。さらに、リチウムカチオンの輸率について、ノンブロッキングのリチウム電極を用いて、交流インピーダンスと直流分極法を組み合わせで測定した。

【0035】 すなわち、輸率 t_{Li} はPETER G. BRUCEとCOLIN A. VINCENTの報告(J. Electroanal. Chem., 255 (1987) 1-17)に基づいて測定した。この測定には、図8(a)に符号 α を付して示したようなインピーダンス測定用セルを用いる。すなわち、厚さ 0.5 mm 、直径 10 mm のシート状サンプル β をスペーサーとともに2枚のリチウム金属板 δ 及び δ' に挟んでセット(図8(b)参照)する。これらリチウム金属板 δ 及び δ' は、ステンレス製の導電材 ϵ とばね ϵ' とを介して端子 η 及び η' にそれぞれ接続されている。なお、このセル α は2つの部分に分離するが、その分離部分はリング θ の働きで気密に保たれている。

【0036】 輸率は、

・まず上記測定用セルにサンプルをセットし、一日放置した後インピーダンス r° 及び界面インピーダンス r° を測定する

・次いでこの交流インピーダンス測定用セルの両極に10mVの電圧を加え、そのときの電流の時間変化を追跡し、定電流 I^s に落ち着くことを確認する

・再度交流インピーダンス測定を行い、界面インピーダンス r_{ct}^s を得る

の測定を行った後、これら値により数2より算出した。

【0037】

【数2】

$$t_s = I^s (\Delta V - r_{ct}^s) / I^0 (\Delta V - I^s r_{ct}^s)$$

ただし、 $\Delta V = 10\text{mV}$ 、また、 $I^0 = \Delta V / (r_{ct}^s + r_{ct}^s)$

【0038】その結果、57.8重量%のN-メチル-2-ピロリドンを含んだゲルで0.53であり、本発明に係る高分子固体電解質が非常に優れたシングルイオン導電体であることが判る。

【0039】

【発明の効果】本発明の導電性材料は、その特有の構成により、合成に際してハロゲン化アルカリの生成を伴わず、また超低温での使用が求められるシランジオールカチオンを要せず、また連続的合成が可能で、かつ、輸率

* 礎材料は上記本発明の導電性材料を容易に作成することができる優れた基礎材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例中で合成されたテトラシロキシアリミナートからなる重合体（物質A）の赤外線吸収スペクトルである。

【図2】図1の赤外線吸収スペクトルの部分拡大図である。

【図3】実施例中で合成された $\text{LiAl}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3)_4$ （物質B）の赤外線吸収スペクトルである。

【図4】図3の赤外線吸収スペクトルの部分拡大図である。

【図5】物質AのNMRスペクトルを示す図である。

【図6】物質BのNMRスペクトルを示す図である。

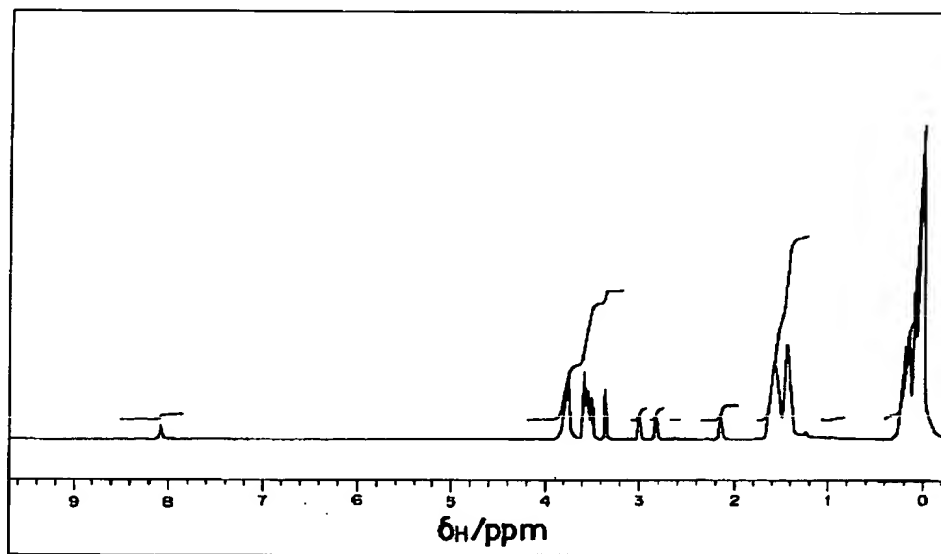
【図7】N-メチル-2-ピロリドン濃度が58重量%のサンプルをスキャンした結果を示す図である。

【図8】輸率を測定するために用いたインピーダンス測定用セルを示す図である。

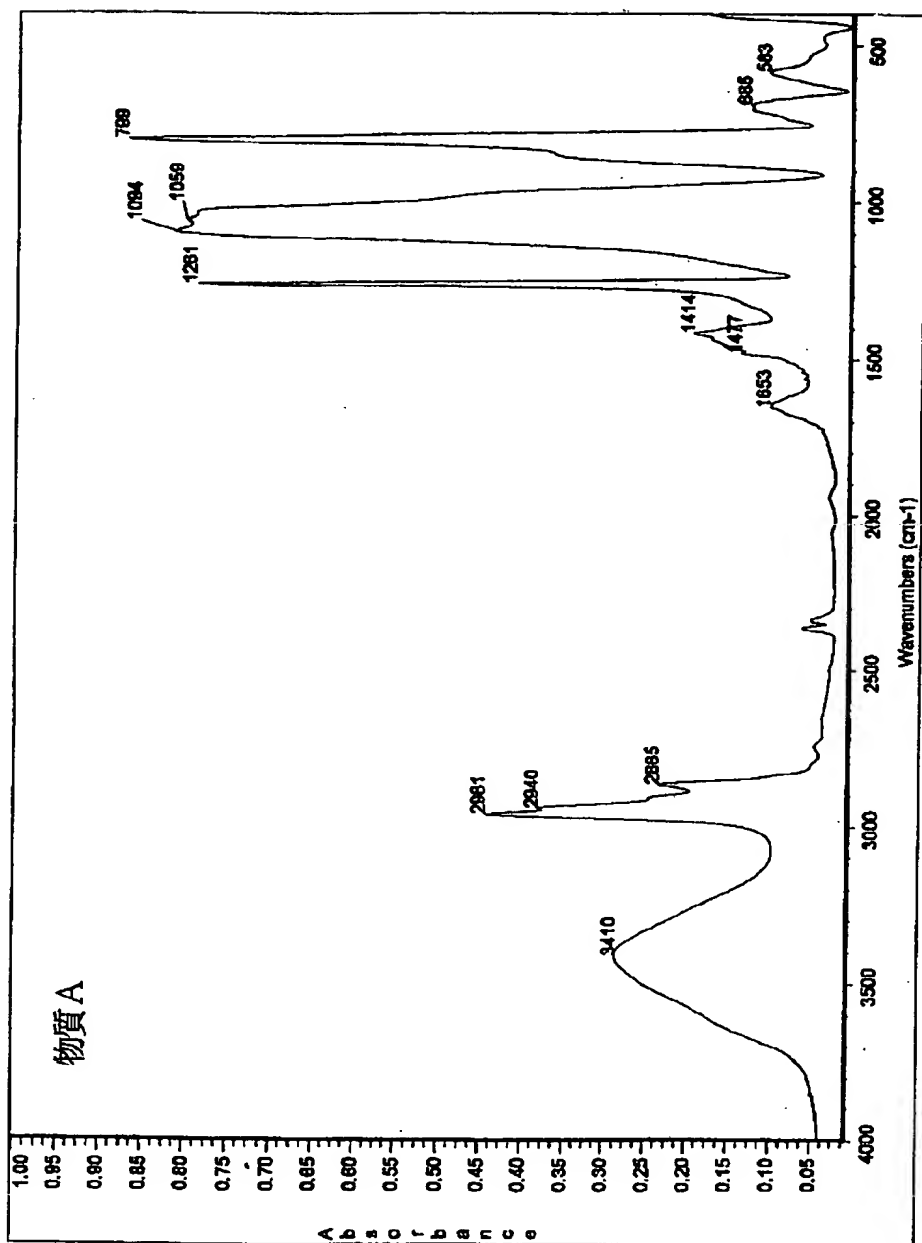
(a) 断面を示す図である。

(b) サンプルのセット方法を示す斜視図である。

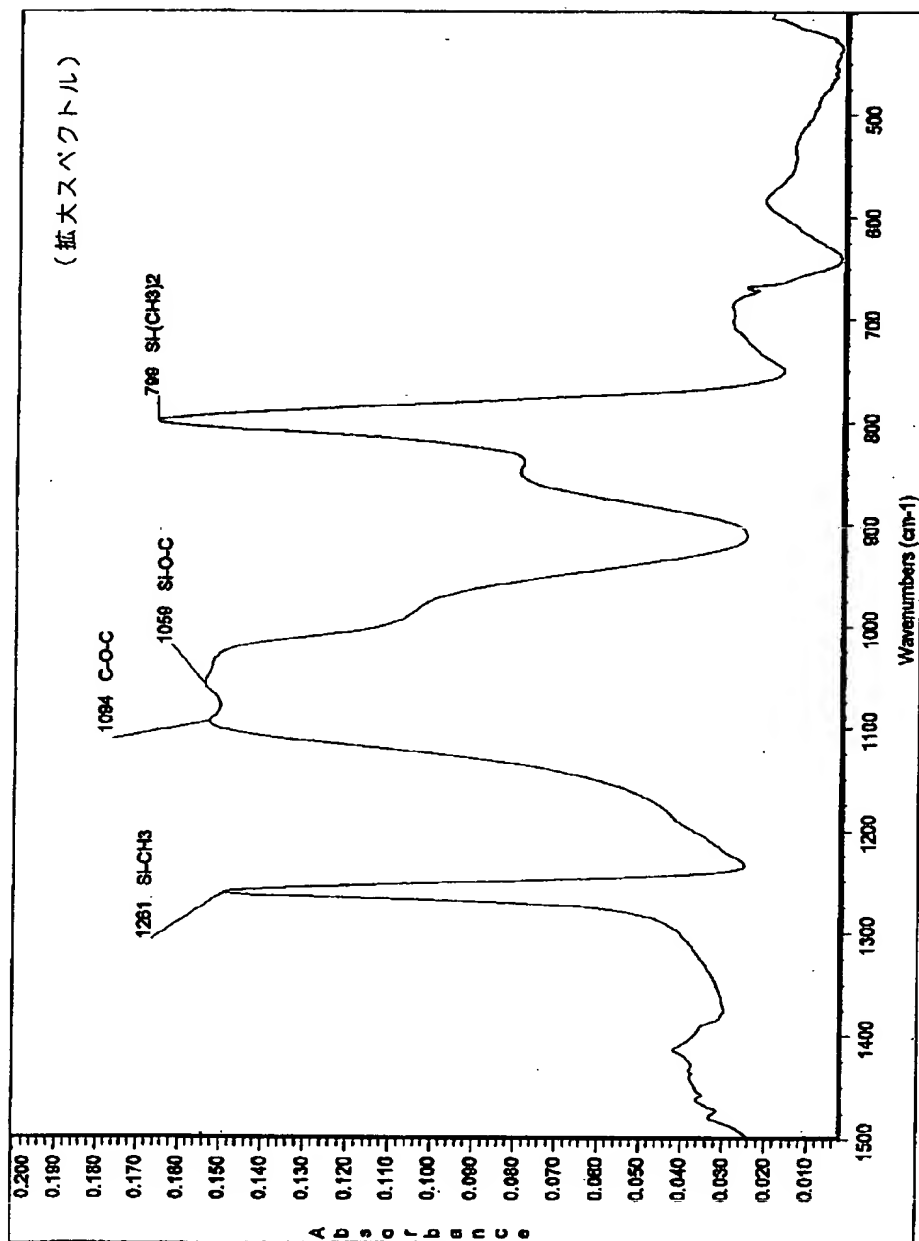
【図5】



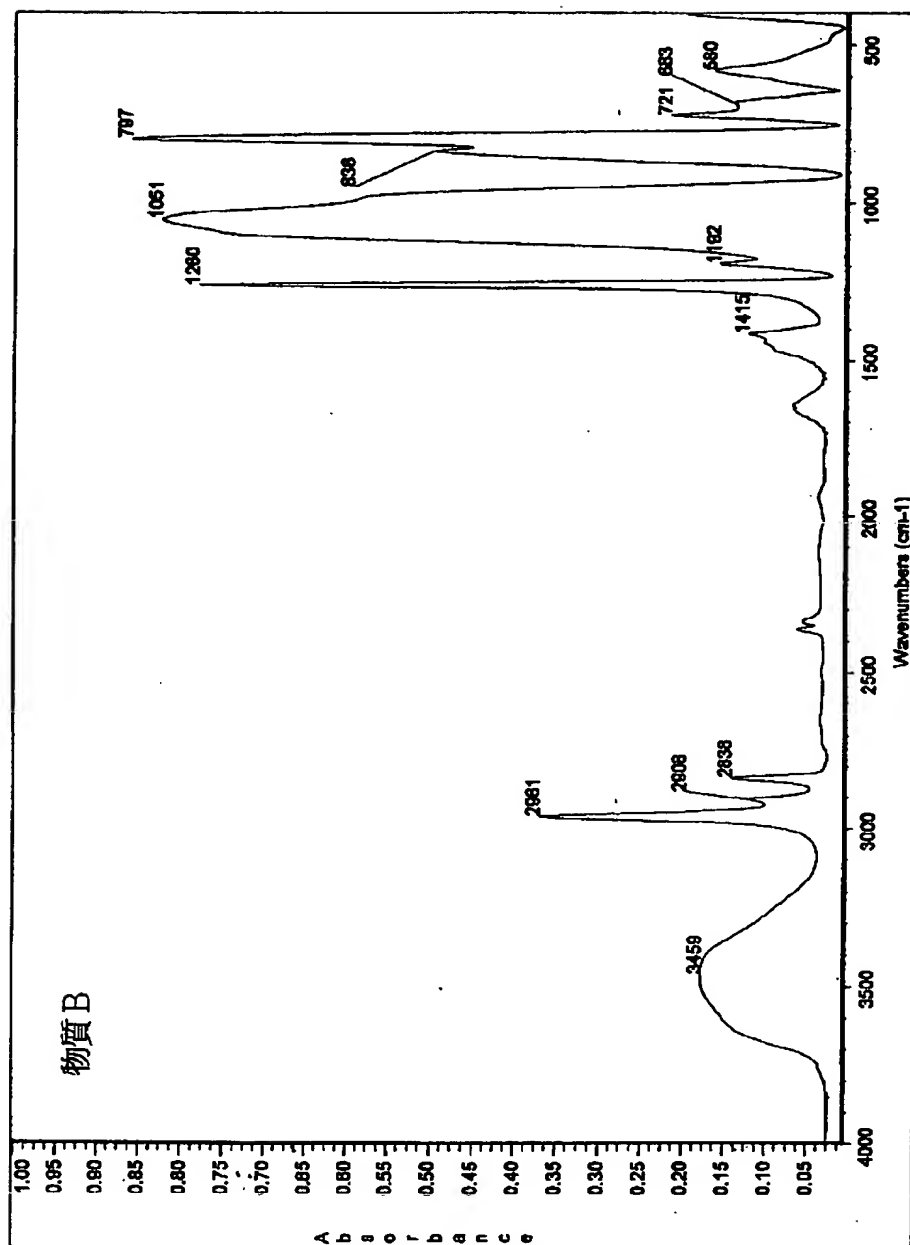
【図 1】



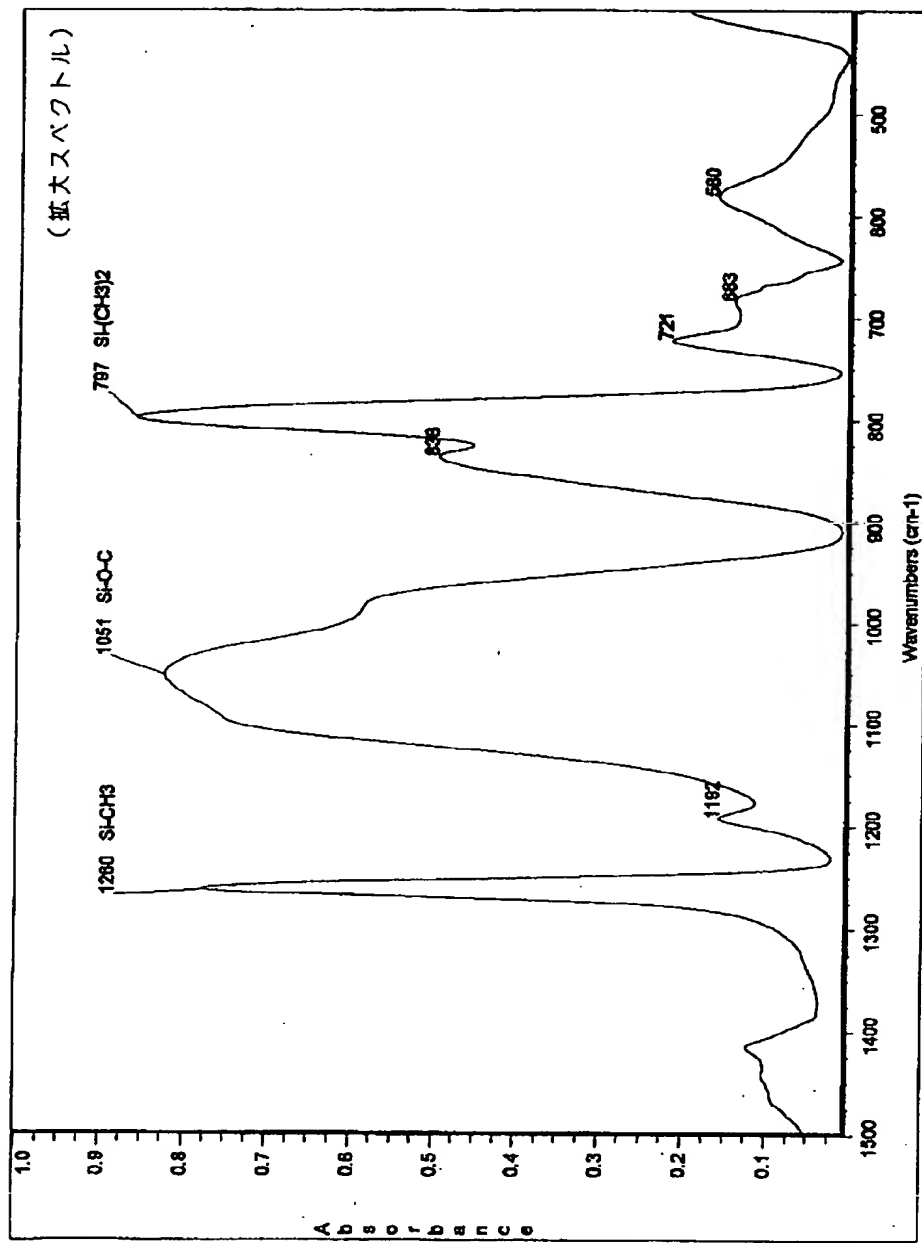
【図2】



【図 3】



【図4】



Scan Rate 10mV/s w/e Pt, r/e Ag, c/e Li

Li \rightarrow Li $^{+}$ + e
stripping from Li and Li/Pt alloy

Li $^{+}$ + e \rightarrow Li

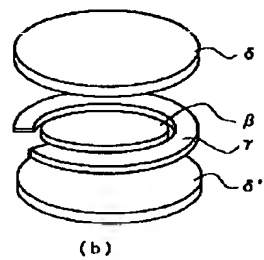
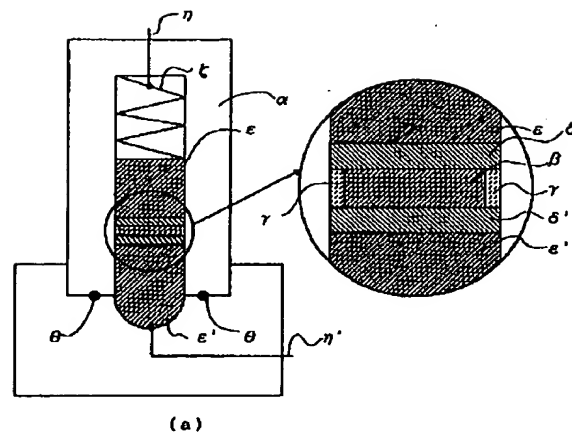
Li $^{+}$ \rightarrow Li/Pt alloy

Chemical structure of Polymer 1:

$$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Li}^{+} \quad \text{Me} \\ | \quad | \quad | \\ \text{-(O(CH}_2\text{)}_6\text{O-Si-O)} \quad \text{Al} \quad \text{(O-Si-O(CH}_2\text{)}_6\text{O)-} \\ | \quad | \quad | \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ | \quad | \quad | \\ \text{MeO-Si-O} \quad \text{O-Si-O(CH}_2\text{)}_6\text{O-} \\ | \quad | \quad | \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$$

Polymer 1

【図8】



- α …サンプル
- β …測定用セル
- γ …スペーサ
- δ、δ' …リチウム金属板
- ε、ε' …導電材
- ζ …ばね
- η、η' …栓子
- θ …Oリング